

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-112896

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 J 2/045 2/055 2/16				
			B 4 1 J 3/04	1 0 3 A 1 0 3 H
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

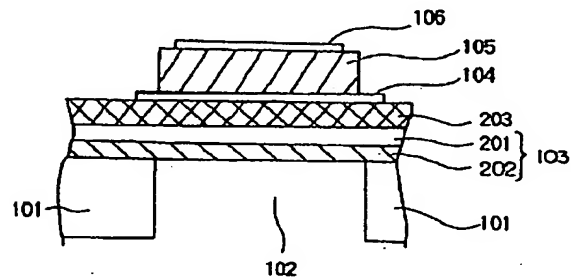
(21) 出願番号	特願平7-214600	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月23日	(72) 発明者	長谷川 和 正 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-201086	(72) 発明者	島 田 勝 人 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)8月25日	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 液体噴射ヘッド

(57) 【要約】

【課題】 二酸化珪素層における空洞の形成および電極の隣接する層からの剥離がなく、信頼性が高く、かつ性能に優れた液体噴射ヘッドおよびその製造法の提供。

【解決手段】 珪素基板上に厚さ1100オングストローム以上のタンタル層を介して圧電素子を設け、さらにこの圧電素子においてタンタル層と電極間または電極と圧電膜の間に酸化チタンまたはその合金の酸化物の層を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液体を微細なノズルより噴射させる噴射ヘッドであって、

該ヘッドが、

一噴射すべき液体を保持するための液室が形成された単結晶珪素基板と、

一前記液室に連通するノズルと、

一前記液室上に形成された振動板と、

一前記振動板上に形成された、鉛を含有してなる圧電膜とその圧電膜を挟む下電極と上電極とからなる圧電素子と、そして

一前記振動板と前記下電極との間に設けられた、酸化タンタルを含んでなるタンタル層とを備えてなり、

前記圧電素子を駆動し振動板をたわませて液室の体積を変化させることにより、前記液室内にある液体をノズルを介して外部に噴射させるものであり、

前記圧電膜の厚さが1 $\mu$ m以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが1100オングストローム以上である、液体噴射ヘッド。

【請求項2】前記振動板が珪素、珪素化合物、ジルコニア、アルミナ、または窒化ジルコニウムからなる、請求項1記載の液体噴射ヘッド。

【請求項3】前記タンタル層が、酸化タンタルと、TaPbOxの組成式で表される酸化物との結晶相が混在している状態の層である、請求項1または2記載の液体噴射ヘッド。

【請求項4】前記下電極と前記タンタル層との間に第一の中間層が設けられてなり、該第一の中間層が、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなるか、またはタンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物を含んでなるものである、請求項1または2記載の液体噴射ヘッド。

【請求項5】前記第一の中間層の厚さが500オングストローム以下である、請求項4記載の液体噴射ヘッド。

【請求項6】前記白金族が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金からなる群から選択されるものである、請求項4記載の液体噴射ヘッド。

【請求項7】前記下電極と前記圧電膜との間に第二の中間層が設けられてなり、該第二の中間層が、酸化チタンを含んでなるか、またはタンタル、ニッケル、および白金族から選択される金属と、チタンとの合金の酸化物を含んでなるものである、請求項1または2記載の液体噴射ヘッド。

【請求項8】前記第二の中間層の厚さが200オングストローム以下である、請求項7記載の液体噴射ヘッド。

【請求項9】前記圧電膜の結晶組織が、一様な球形の結晶粒により構成されてなるものである、請求項7または8に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項10】液体を微細なノズルより噴射させる噴射

ヘッドに用いられる圧電素子が形成された珪素基板の製造法であって、

(a) 単結晶珪素基板上に振動板を形成する工程と、

(b) 該振動板上に金属タンタル層と、下電極と、そして圧電膜前駆体とを順に積層して形成する工程と、

(c) 得られた単結晶珪素基板を酸素を含む雰囲気下で加熱し、前記圧電膜前駆体を結晶化させ圧電膜を形成する工程と、

(d) 前記圧電膜上に上電極を形成する工程とを含んでなり、前記圧電膜を形成する工程後の圧電膜の厚さが1 $\mu$ m以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが1100オングストローム以上である、方法。

【請求項11】前記工程(b)において、金属タンタル層上に第一の中間層がさらに積層され、該第一の中間層の上に下電極が積層され、ここで、前記第一の中間層が、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステン、もしくはタンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物を含んでなるか、またはタンタルと白金族またはチタンとの合金、ならびにチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層である、請求項10記載の方法。

【請求項12】積層される前記第一の中間層が酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなるものである場合その厚さが500オングストローム以下であり、積層される前記第一の中間層がチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層である場合その厚さが200オングストローム以下である、請求項11記載の方法。

【請求項13】前記工程(b)において、下電極上に第二の中間層がさらに積層され、該第二の中間層の上に圧電膜前駆体が積層され、ここで、前記第二の中間層が、酸化チタンを含んでなるか、またはタンタル、ニッケル、および白金族から選択される金属と、チタンとの合金の酸化物を含んでなる層である、請求項10記載の方法。

【請求項14】積層される前記第二の中間層の厚さが200オングストローム以下である、請求項13記載の方法。

【請求項15】請求項1～9のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッドの製造法であって、

請求項10～14のいずれか一項に記載の方法によって得られた珪素基板の、形成された圧電膜の下部に対応する位置の珪素を除くことにより液室となる空間を形成する工程と、そして前記空間が形成された珪素基板と、第二の基板とを接合して、ノズルと、噴射されるべき液体を前記液室に供給する液体供給系とを前記液室に連通させながら前記液室となるべき空間を閉じる工程とを含んでなる、方法。

【請求項 16】インクジェット記録に用いられる、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 17】請求項 1～9 のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッドを備えてなる、インクジェットプリンター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

発明の分野

本発明は、液体噴射記録装置に好適に用いられる液体噴射ヘッドに関し、とりわけインクジェット記録ヘッドとして利用可能な液体噴射ヘッドに関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録ヘッドに代表される液体噴射記録装置は、液室、ノズル、液体流路を有する液体噴射ヘッド、およびインク供給系を備え、液室内に満たされているインク組成物にエネルギーを与えることにより、液室内のインクをノズルより噴射させる。この噴射されたインク組成物を記録媒体に付着させて文字、画像情報などを記録する。インク組成物にエネルギーを与える手段としては、圧電素子を用いて液室内を加圧する手段、またはヒータを用いて液室内インクを加熱する手段が一般的に知られている。

【0003】圧電膜の組成は、一般に、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）を主成分とする二成分系または PZT に第三成分を加えた三成分系とされている。

【0004】液体噴射ヘッドに応用可能と思われる圧電膜の例としては、例えば、特開平 4-12678 号公報に、鉛元素を含むラセミックス基板を用い、この基板に第一の電極膜と、圧電膜と、第二の電極膜とが順次積層されて形成された、圧電/電歪膜型アクチュエータが開示されている。また、特開平 5-97437 号公報には、薄肉のセラミック基板と、このセラミック基板上に設けられた電極および圧電/電歪層とからなる圧電/電歪膜型素子が開示されている。これら公報記載の技術を用いて液体噴射ヘッドを形成する場合、特開平 5-97437 号公報に示されるように、基板薄肉部を振動板とし、その下部の空間を液室をとすればよい。

【0005】しかしながら、これら公報記載の素子はセラミック基板を用いているため、薄肉部の寸法や厚さを小さくするのが難しい。その結果、これら素子を用いて液体噴射ヘッドのノズルを高密度化し、高解像度の画像を実現することは一般に難しいといえる。更に、セラミック基板は高価であり、これらの素子は経済的にも有利とはいえない。

【0006】また、特開平 5-47587 号公報には、基板上に珪素を含有する導体からなる第一電極と、酸化タンタルを含んでなる第二電極と、白金電極と、誘電体膜と、上電極とを順次積層した構造の、薄膜キャパシタが開示されている。また、Japanese Journal of Applie

d Physics Part I. 1993, Vol.32, No.98, 4144-4146 に、単結晶珪素基板上に、二酸化珪素層、タンタル層 500 オングストローム、チタン層 500 オングストローム、そして白金層 2000 オングストロームを積層し、さらにゾルゲル法により形成された厚さ 2300 オングストローム程度のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）からなる圧電膜を有した素子が開示されている。

【0007】本発明者等は、これらの文献記載の素子を用いて液体噴射ヘッドの製造を試みた。その結果、しばしば振動板を構成する二酸化珪素層において空洞が形成されてしまうことを確認した。また、さらに場合によって電極とタンタル層との間、さらには電極と圧電膜との間で電極層の剥離が観察された。これらは、液体噴射ヘッドの製造の歩留まりを下げ、また液体噴射ヘッドの信頼性を損なうものである。

【0008】

【発明の概要】本発明者らは、今般、上記した振動板を構成する二酸化珪素における空洞の形成がタンタル層の膜厚を制御することで抑制できることを見出した。また、本発明者等は上記電極の隣接する層からの剥離を特定の層を介在させることで抑制できることを見出した。

【0009】従って、本発明は、信頼性が高く、かつ性能に優れた液体噴射ヘッドの提供をその目的としている。

【0010】またさらに、本発明は、高い歩留まりで液体噴射ヘッドが製造できる液体噴射ヘッドの製造法の提供をその目的としている。

【0011】そして、本発明による液体を微細なノズルより噴射させる噴射ヘッドは、

30 一噴射すべき液体を保持するための液室が形成された単結晶珪素基板と、

一前記液室に連通するノズルと、

一前記液室上に形成された振動板と、

一前記振動板上に形成された、鉛を含有してなる圧電膜とその圧電膜を挟む下電極と上電極とからなる圧電素子と、そして

一前記振動板と前記下電極との間に設けられた、酸化タンタルを含んでなるタンタル層とを備えてなり、前記圧電素子を駆動し振動板をたわませて液室の体積を変化させることにより、前記液室内にある液体をノズルを介して外部に噴射させるものであり、前記圧電膜の厚さが 1 μm 以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが 1100 オングストローム以上であるもの、である。

【0012】また、本発明による液体噴射ヘッドは、上記液体噴射ヘッドのタンタル層と下電極との間または下電極と圧電膜との間に中間層をさらに設けてなるもの、である。

【0013】また、本発明による上記液体噴射ヘッドに用いられる圧電素子が形成された珪素基板の製造法であって、(a) 単結晶珪素基板上に振動板を形成する工程

と、(b)該振動板上に金属タンタル層と、下電極と、そして圧電膜前駆体とを順に積層して形成する工程と、

(c)得られた単結晶珪素基板を酸素を含む雰囲気下で加熱し、前記圧電膜前駆体を結晶化させ圧電膜を形成する工程と、(d)前記圧電膜上に上電極を形成する工程とを含んでなり、場合により上記工程(b)においてタンタル層と下電極との間または下電極と圧電膜前駆体との間に中間層を形成し、かつ前記圧電膜を形成する工程後の圧電膜の厚さが $1\mu\text{m}$ 以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが $1100\text{Å}$ 以上であるもの、である。

【0014】さらに、本発明による液体噴射ヘッドの製造法は、上記方法によって得られた珪素基板の、形成された圧電膜の下部に対応する位置の珪素を除くことにより液室となる空間を形成する工程と、そして前記空間が形成された珪素基板と、第二の基板とを接合して、ノズルと、噴射されるべき液体を前記液室に供給する液体供給系とを前記液室に連通させながら前記液室となるべき空間を閉じる工程とを含んでなるもの、である。

【0015】

【発明の具体的説明】

液体噴射ヘッド

本発明による液体噴射ヘッドを図面を用いて説明する。なお、図中において、膜の厚さおよび広さは説明のため拡大または縮小されており、各寸法の比は正確なものではない。

【0016】図1は、本発明の実施例における液体噴射ヘッドの斜視図である。単結晶珪素からなる第一の基板101には、液室102となる空間が設けられてなり、この液室102上に、まず、振動板103としての振動主板202および酸化珪素層201と、さらに酸化タンタルを含有したタンタル層203とが形成されてなる。さらにこのタンタル層203の上に圧電素子が形成され、この圧電素子は、下電極104と、圧電膜105と、上電極106とからなる。第一の基板101は、液体流路108が形成された第二の基板107を接合され、この接合部分にはノズルとしての開口部109が、液室102と液体流路108を介して連通して形成されてなる。

【0017】さらに図1の液体噴射ヘッドの第一の基板101およびその上に設けられた層構造の拡大断面図が図2である。

【0018】この液体噴射ヘッドは次のように動作する。電圧が下電極104と上電極106との間に印加されると、下電極104と、圧電膜105と、上電極106とよりなる圧電素子および振動板103が変形してたわみ、液室102の体積を減少させる。その結果、液室102内に充填している液体が液体流路108へ押し出れ、ノズル109より液体が噴射される。

【0019】本発明においては、上記圧電膜105が鉛

を含有してなる圧電膜であり、かつその膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲とされてなる。さらに、本発明においては、上記タンタル層203の厚さが $1100\text{Å}$ 以上、好ましくは $1200\sim 10000\text{Å}$ 程度、より好ましくは $1200\sim 3000\text{Å}$ 程度とされてなる。圧電膜の膜厚を $1\mu\text{m}$ 以上とすることで、高密度の液体噴射が可能な液体噴射ヘッドが得られる。例えば、インクジェット記録方法において高解像度(例えば $360\text{dpi}$ 以上)の印字が可能となる液体噴射ヘッドが得られる。さらに、本発明者らの実験によれば、タンタル層203の膜厚が $1100\text{Å}$ 以上とされた結果、振動板103中における空洞の発生を有効に阻止できることが分かった。

【0020】本発明において、鉛を含有してなる圧電膜としては、鉛を18原子数%(atomic %)以上、より好ましくは20原子数%以上含んでなるものが好ましい。圧電膜の好ましい例としては、チタン酸鉛、およびいわゆる二成分系とよばれるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を主成分とするものが挙げられる。より好ましい具体例としては、下記の式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

【0021】 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + \text{YPbO}$   
(ここで、 $0.40 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である)

また、本発明による薄膜圧電素子は、いわゆる三成分系とよばれる、上記PZTに第三成分(例えば、マグネシウムニオブ酸鉛)が更に加えられたものであってもよい。三成分系の好ましい具体例としては、下記の式で表わされるものが挙げられる。

【0022】 $\text{PbTi}_a\text{Zr}_b(\text{A}_c\text{B}_{1-c})\text{O}_3 + e\text{PbO} + (f\text{MgO})$ 、

(ここで、Aは、Mg、Co、Zn、Cd、Mn、およびNiからなる群から選択される2価の金属またはSb、Y、Fe、Sc、Yb、Lu、In、およびCrからなる群から選択される3価の金属を表し、Bは、Nb、Ta、およびSbからなる群から選択される5価の金属またはWおよびTeからなる群から選択される6価の金属を表し、また $a+b+c=1$ 、 $0.35 \leq a \leq 0.55$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.55$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.15$ 、 $c=g=h=1/2$ 、そして $n=0$ であるが、但し、Aが3価の金属を表し、かつBが6価の金属を表すことはなく、またAが2価の金属を表し、かつBが5価の金属を表す場合、 $g$ は $1/3$ を表し、 $h$ は $2/3$ を表し、またAがMgを表し、BがNbを表す場合に限り、 $n$ は1を表す。)三成分系のより好ましい具体例としては、AがMgを表し、BがNbを表し、 $g$ が $1/3$ を表し、そして $h$ が $2/3$ を表すものが挙げられる。

【0023】上記の組成においても、上記したように、

鉛Pbはその組成中の18原子数%以上含んでなるのが好ましく、より好ましくは20原子数%以上である。

【0024】さらに、AがMgを表し、BがNbを表すとき、MgOが上記範囲にあることで、熱処理中のPbOの蒸発を防ぎ、またSi基板との反応を抑制する。さらに、MgOの存在は圧電特性を向上させるペロブスカイト相を安定化する。

【0025】さらに、これら二成分系および三成分系のいずれにあっても、その圧電特性を改善するために、微量のBa、Sr、La、Nd、Nb、Ta、Sb、Bi、W、Mo、Ca、などが添加されてもよい。とりわけ、三成分系にあっては0.10モル%以下のSr、Baの添加が圧電特性の改善にとり好ましい。また、三成分系にあっては0.10モル%以下のMn、Niの添加がその焼結性を改善するので好ましい。

【0026】本発明において振動体は珪素または珪素化合物から構成されるのが好ましい。図1に示される態様において、振動板103は酸化珪素層201および振動基板202とから構成されてなる。振動基板202の好ましい例としては、珪素にホウ素をドーピングして得られた層が挙げられる。ホウ素のドーピングの量としては $5 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度が好ましく、またその厚さは0.2～3 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは0.5～1 $\mu\text{m}$ 程度である。また、本発明の別の好ましい態様によれば、振動板はシリコニア、アルミナ、窒化シリコニウムから形成されてもよい。また、これら材質の層を珪素または珪素化合物の層上に積層して振動板と形成されてもよい。

【0027】また、酸化珪素層201の厚さは約1.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは約0.5 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0028】また、酸化タンタルを含有したタンタル層203とは、好ましくは酸化タンタルと、 $\text{TaPb}_2\text{O}_x$ の組成式で表される酸化物との結晶相が混在している状態の層である。酸化タンタルは二酸化タンタル、五酸化タンタル、およびそれらの相が混合しているものであってもよいが、好ましくは五酸化タンタルである。このタンタル層は後記するように、圧電膜前駆体を焼結する前は好ましくは金属タンタル層として形成される。そして、圧電膜前駆体を酸素を含む雰囲気中で焼結する際に、金属タンタルは酸化され、かつ圧電膜前駆体から拡散してきた鉛によって、酸化タンタルと、 $\text{TaPb}_2\text{O}_x$ の組成式で表される酸化物とに変換される。この焼結の過程の前後で、タンタル層はその膜厚を増加させる。本発明において、タンタル層の厚さが1100オングストローム以上であるとは、圧電膜の結晶化が終了した後の厚さを意味する。そしてこの結晶化後の厚さが1100オングストローム以上となるようなタンタル層を設けることで、上記したような二酸化珪素層において観察された空洞の発生が有効に阻止される。この理由は以下の

ように考えられるが、これによって本発明が限定的に解釈されることを意図するものではない。上記した酸化珪素層における空洞は、本発明者等のその形成過程の分析によると、結晶化過程において圧電膜前駆体から拡散してきた鉛が酸化珪素層に侵入すると、酸化珪素の融点を下げ、液化した酸化珪素が外部に噴出した結果生じたものであると思われた。一方、タンタル層をある厚さ以上存在させることで、鉛の拡散をタンタル層において阻止し、酸化珪素層まで至らないようにすることが可能であることが見出された。たとえ鉛の侵入があっても、酸化珪素の融点が少なくとも結晶化温度以下まで低下しなければ空洞の発生の阻止は可能と考えられることから、このタンタル層による鉛の酸化珪素層への侵入の阻止は完全におこなわれなくともよい。しかしながら、良好な特性の圧電膜を得るためには圧電膜前駆体をある程度高温で結晶化させることが好ましい。よって鉛の酸化珪素層への侵入はできる限り阻止することが好ましく、タンタル層の厚さは液体噴射ヘッドの性能を損なわない範囲で厚く設けられるのが、一般的には好ましいといえる。その好ましい厚さは上記したとおりである。

【0029】また、本発明において圧電素子を形成する下電極104および上電極106は、圧電素子の電極として慣用されているものを利用することができ、例えば白金および白金合金ならびに金を好ましく用いることができる。その厚さは適宜決定されてよいが、0.05～2 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、下電極とタンタル層との間に第一の中間層が設けられてなる。この第一の中間層を存在させることによって、下電極とタンタル層との密着性が改善され、下電極とタンタル層との剥離を有効に防止することができる。第一の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの断面拡大図は図3に示されるとおりであり、図中で第一の中間層は210で示される層である。本発明の好ましい態様によれば、この第一の中間層は、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなる。さらに、別の本発明の好ましい態様によれば、この第一の中間層は、タンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物を含んでなる。ここで、白金族とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金が挙げられ、白金が好ましい。タンタルと白金との合金組成は、好ましくは80:20～5:95程度である。下電極が白金からなる場合、タンタル:白金=30:70程度の合金がその密着性の向上の観点から最も好ましいものの一つである。

【0031】本明細書において、「層がある金属を含んでなる」とは、層を構成する金属自体が層として存在している場合のみならず、金属が近接する層と互いに分散または隣接する層に侵入して明確な層を構成しない状態で存在している場合をも包含する意味の用いこととす

500 × 10<sup>-9</sup>  
500 × 10<sup>-9</sup>

る。従って、この第一の中間層の厚さを明確に規定できない場合もあるが、500オングストローム以下とされるのが好ましく、より好ましくは50~200オングストローム程度である。

【0032】さらに本発明の好ましい態様によれば、下電極と圧電膜との間に第二の中間層が設けられてなる。この第二の中間層を存在させることによって、下電極と圧電膜との密着性が改善され、下電極と圧電膜の剥離を有効に防止することができる。第二の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの断面拡大図は図4に示されるとおりであり、図中で第二の中間層は220で示される層である。なお、第一の中間層210と第二の中間層220とが同時に設けられてもよく、このような液体噴射ヘッドも本発明に包含される。本発明の好ましい態様によれば、この第二の中間層は、酸化チタンを含んでなる。また、別の本発明の好ましい態様によれば、この第二の中間層は、タンタル、ニッケル、および白金族から選択される金属と、チタンとの合金の酸化物を含んでなる。ここで、「層がある金属を含んでなる」とこの意味は上記した通りである。また、第二の中間層においてもその厚さを明確に定義できない場合もあるが、後記する製造法において圧電膜の結晶化前の状態で、150オングストローム以下とされるのが好ましく、より好ましくは50~100オングストローム程度である。

【0033】この第二の中間層を設けた結果、下電極と圧電膜の密着性が改善された以外に、意外にも圧電膜の結晶組織を一樣な球形の結晶粒とするとの結果が得られた。そして、本発明による液体噴射ヘッドにおける圧電素子の電圧歪み定数d31の改善がみられた。図5

(a)は、本発明による液体噴射ヘッドにおける圧電膜の結晶組織の断面拡大模式図である。圧電膜105は第二の中間層220の界面から一樣な球形の結晶粒501により構成されてなる。一方、図5(b)は、第二の中間層220が存在しない場合の圧電膜の結晶組織の断面拡大模式図である。ここで、圧電膜105は下電極104の界面から一定の厚さの柱状の結晶粒502が形成され、その上部に球形の結晶粒501が形成されてなる。

【0034】本発明による液体噴射ヘッドは、例えば次のような態様で用いることができる。図6は本発明による液体噴射ヘッドの実装構造の概念図である。圧電素子および液室が形成された第一の基板101と、液体流路108が形成された第二の基板107とを接合し、ノズル109と液体導入孔304が形成される。液体導入孔304側を基板301で囲み、液体室303が形成される。この液体室303には外部から液体が供給される。基材301は実装基板302に取り付けられる。

【0035】また、図7(a)および(b)は、本発明による液体噴射ヘッドの実際の使用態様の平面図および断面図である。図中の液体噴射ヘッドは、液体流路108を形成した第二の基板107に、ノズル401を形成

し、第一の基板101を接合した構成となっている。このような構成とすることにより、図4(a)に示すように液室102を千鳥状に配置し、しかもノズル401を一直線上に配置することが可能となる。従って、ノズル401の配列ピッチを液室102の配列ピッチの半分とすることができ、液室寸法を100μmとした場合、ノズルを400dip程度の密度で配置することが可能となる。すなわち、ノズルの更なる高密度化が可能となる点で有利である。

#### 【0036】液体噴射ヘッドの製造

さらに、本発明による液体噴射ヘッドの製造法を以下に説明する。図8(a)、(b)、および(c)は、第一の基板101に圧電素子及び液室を形成するまでの製造工程を示す断面図である。なお、この断面図において、紙面に垂直な方向が液室の奥行き方向となる。

【0037】単結晶珪素からなる第一の基板101を、約1100~1200℃の温度に加熱して熱酸化し、基板101の両面に厚さ約3000~5000オングストロームの酸化珪素層201を形成する。次に、基板101の片面からホウ素を1000℃で酸化珪素層201の下部に拡散させ、振動主板202を形成する。得られた基板101の両面にフォトリソ膜を形成し、振動板103を設けた側と反対側の表面に開口部を設ける。酸化珪素層201を弗酸および弗化アンモニウムの水溶液で開口部を処理し、開口部204を形成する。

【0038】続いて、第一の基板101の酸化珪素層201上に、タンタル層203、下電極104、そして圧電膜105、更には場合によって第一の中間層210および/または第二の中間層220を形成する。これらの形成は慣用されている種々の薄膜作製手法を利用して行われてよい。好ましい薄膜作製の手法としてはスパッタリング法、化学気相成長(CVD)法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0039】ここで、第一の中間層として、タンタルと白金族またはチタンとの合金、もしくはチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層を形成しても、後記する圧電膜前駆体の結晶化の工程により酸化され、最終的にはタンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物、もしくは酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンからなる層に変換され、その際、層の厚さを増加させる。従って、液体噴射ヘッドの製造にあたり、タンタルと白金族またはチタンとの合金、ならびにチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層を形成する場合、層の厚さの増加を勘案し、最終的な層の厚さが前記したような値となるよう考慮する必要がある。チタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層を形成する場合、好ましくは50~200オングストローム以下とすることで圧電膜前駆体



11

の結晶化後に500オングストローム以下の第一の中間層を得ることができる。一方、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなる層は圧電膜前駆体の結晶化の前後でその膜厚をほとんど変化させない。従って、その厚さは圧電膜前駆体の結晶化の工程前で500オングストローム以下とされてよい。

【0040】さらに、形成しようとする層が合金である場合、多元同時スパッタリング法、所望の組成の合金ターゲットを用いたスパッタリング法により合金層を形成してもよい。さらには酸素ガスを含む雰囲気中で反応性スパッタリング法により直接酸素を含有するタンタル-白金合金層を形成してもよい。

【0041】また、圧電膜の形成は、次のように行われるのが好ましい。

【0042】まず、特定成分のPZT焼結体をスパッタリングのターゲットとして用い、電極膜上（場合によって第二の中間層上）にスパッタリングによりアモルファス状の圧電膜前駆体膜を形成する。

【0043】次のこのアモルファス状の前駆体を加熱し結晶化し、焼結させる。この加熱は酸素雰囲気中（例えば、酸素中、または酸素とアルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス中）において、2段階に分けて行われるのが好ましい。すなわち、第一の加熱工程においては、アモルファス状の前駆体を結晶化させる。そして、第二の加熱工程においては、生じた結晶粒を成長させ、さらに結晶粒同士の焼結を促進させる。具体的には、第一加熱工程は酸素雰囲気中で前駆体膜を好ましくは500～700℃の温度で加熱する。加熱によって前駆体膜を結晶化させる。この第一加熱工程は、前駆体膜が均質に結晶化した時点で終了されてよい。続いて、第二加熱工程は、結晶化した膜を750～1100℃で加熱する。

【0044】第一加熱工程と第二加熱工程とは、連続して行われてもよく、また第一加熱工程の後、膜を室温まで冷却した後、第二加熱工程が行われてもよい。

【0045】以上のようにして図8(a)に示される構造が得られる。

【0046】以上のように形成された圧電膜105をホウ酸水溶液により、さらに下電極104を王水水溶液によって処理して不要な部分を除いた後、圧電膜105の上にさらに上電極106を設け、圧電素子を形成する。その結果基板は図8(b)に示される構造となる。

【0047】この基板の圧電素子上に、例えば感光性樹脂からなる保護膜204を形成する。必要に応じて、その保護膜の一部を取り除き電極取り出し部とされてよい。

【0048】続いて、保護膜205を形成した基板への液室102の形成は、例えば珪素基板101を溶解可能な溶液、例えば水酸化カリウム水溶液に浸漬し、酸化珪素層201の開口部204から単結晶珪素基板101を

12

エッチングすることにより行うことができる。そして、酸化珪素層201を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でエッチング除去して、図8(c)に示される構造の第一の基板を得ることができる。

【0049】この第一の基板を、図1に示されるような液体流路108が形成された第二の基板107を接合させ、液体噴射ヘッドが得られる。

【0050】なお、以上の液体噴射ヘッドの製造にあたり、単結晶珪素からなる第一の基板の結晶の面方位を考慮するのが好ましい。その好ましい具体的手法については、WO93/22140号公報に開示がある。

【0051】

【実施例】本発明を以下の実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】なお、特に断らない限り、本実施例中において、図1に示される各寸法を、液室102について $L=100\mu\text{m}$ および $W=15\text{mm}$ 、下電極104について $L_1=118\mu\text{m}$ および $W_1=17\text{mm}$ 、圧電膜105について $L_p=88\mu\text{m}$ および $W_p=16\text{mm}$ 、上電極106について $L_u=82\mu\text{m}$ および $W_u=15.8\text{mm}$ とした。また、液体流路108の断面は $40\mu\text{m}$ 角とした。

【0053】実施例1

両方位(110)の単結晶珪素からなる第一の基板を1100℃で熱酸化し、基板の両面に酸化珪素層を厚さ5000オングストローム形成した。次に、基板の片面からホウ素を1000℃で酸化珪素層の下部に拡散させ、振動板を形成した。振動主板の厚さは $1\mu\text{m}$ 、ホウ素の濃度は $10^{20}\text{cm}^{-3}$ とした。

【0054】次に基板の両面にフォトリジストを形成し、振動板を設けた側とは反対側の表面にフォトリジストを取り去り、弗酸と弗化アンモニウムの水溶液によって酸化珪素層をエッチングし、開口部を形成した。この時開口部の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を

【0055】

【外1】

$\langle 112 \rangle$

または

【0056】

【外2】

$\langle 112 \rangle$

方向とする。フォトリジストを剥離した後、基板の振動板側に、タンタル層、第一の中間層、下電極、そして圧電膜を順に次のように積層した。すなわち、振動板側の酸化珪素層上に、スパッタリング法によって、金属タンタルを200、500、600、または1000オングストロームの厚さに形成し、その後チタンを50オングストローム、さらに白金を2000オングストロームの厚さに形成した。

13

【0057】更に、組成 $Pb_{0.9}, Sr_{0.1}, Zr_{0.1}, Ti_{0.9}, Mg_{0.1}, Nb_{0.1}, O_2$  (90mol%) +  $PbO$  (10mol%) で示される焼結体をターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中で、基板の加熱なしに高周波スパッタリング成膜を行った。そして、厚さ3 $\mu m$ の圧電膜前駆体を基板上に形成した。次に圧電膜前駆体が形成された基板を、酸素雰囲気中で650℃で1時間、さらに900℃で1時間、焼結した。焼結後、圧電膜をホウ弗酸水溶液により、また下電極を王水水溶液によりエッチングすることでパターンニングした。

【0058】さらに圧電膜上に、スパッタリング法により密着層および上電極としてチタンを厚さ50オングストローム、そして金を厚さ2000オングストローム形成し、この後ヨウ素とヨウ化カリウムの水溶液でエッチングすることによりパターンニングした。

【0059】得られた基板の圧電素子が形成された面上に、感光性ポリイミドからなる保護膜を厚さ2 $\mu m$ に形成し、電極取り出し部の保護膜を、現像により取り除き、400℃で熱処理を行った。

【0060】次に、保護膜を形成した圧電素子側の面を治具により保護し、水酸化カリウム水溶液に浸せし、酸化珪素層の開口部から単結晶珪素基板の異方性エッチングを行い、液室102を形成した。この時、単結晶珪素基板の面方位が(110)であり、更に開口部の奥行き方向が

【0061】  
【外3】

<112>

または

【0062】  
【外4】

<112>

方向であるから、液室の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を(111)面とすることができる。水酸化カリウム水溶液を用いた場合、単結晶珪素の(110)面と(111)面とのエッチングレートの比は300:1程度となり、300 $\mu m$ の深さの溝を、サイドエッチングを1 $\mu m$ 程度に抑えて形成することができた。基板を前記治具に固定したまま、基板に接している酸化珪素層を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でエッチング除去し

\*40

第2表

チタン層の厚さ (Å)		剥離の有無	圧電膜表面の凹凸の有無
結晶化前	結晶化後		
50	100	無し	無し
200	500	無し	無し
500	1000	無し	有り
1000	1800	無し	有り

## 実施例3

50 タンタル層の厚さを1000オングストロームとし、さ

14

\*て、第一の基板を完成させた。

【0063】得られた第一の基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察し、タンタル層の厚さおよび酸化珪素層中の空洞の有無を調べた。その結果は次の第1表に示される通りであった。

【0064】

【表1】

第1表

タンタル層の厚さ (Å)		SiO <sub>2</sub> 層の空洞
結晶化前	結晶化後	
200	420	有り
500	1000	有り
600	1200	無し
1000	2100	無し

また、圧電膜をEPMAで組成分析した結果、圧電膜中の鉛組成は18原子数%であった。さらにX線回折法により、圧電膜を分析したところ、金属タンタルは存在せず、五酸化タンタルの結晶相と、五酸化タンタル-酸化鉛化合物の結晶相が混在していることが確認された。

【0065】上記のようにして得られたタンタル層の厚さが600および1000オングストロームの第一の基板を、プラスチックを射出成形することにより、液体流路と一体形成した第二の基板と接着して、液体噴射ヘッドとした。この液体噴射ヘッドを用いて液体噴射実験を行った。液体として水系インク組成物を用い、圧電膜への印加電圧を15Vとしたとき、いずれの液体噴射ヘッドの場合も、ノズルから5mm離れた部分での液体噴射速度は15m/secであった。

【0066】実施例2

圧電膜の結晶化前にタンタル層の上に形成されるチタン層の厚さを変えた以外は、実施例1と同様にして第一の基板を調製した。得られた基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察し、このチタン層と下電極である白金層との剥離の有無、圧電膜表面の凹凸の有無を調べた。その結果は、次の第2表に示されるとおりであった。

【0067】

【表2】



らにそのタンタル層の上に、第一の中間層としてタンタル-白金合金（タンタル：白金約50：50）を500オングストローム、さらに下電極として白金2000オングストロームを積層した以外は、実施例1と同様にして第一の基板を調製した。なお、タンタル-白金合金は、白金50オングストロームとタンタル50オングストロームとを交互にスパッタリング法で積層することにより形成した。200倍金属顕微鏡により圧電膜表面を観察し、さらに基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察した。その結果、層の剥離、圧電膜表面の凹凸、および層中の空洞は観察されなかった。

#### 【0068】実施例4

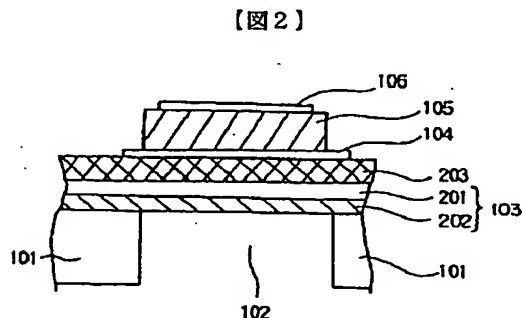
第一の中間層としてチタン50オングストローム、下電極104として白金2000オングストロームと形成し、更にその上部に第二の中間層としてチタン50オングストロームを形成した以外は、実施例1と同様にして第一の基板を調製した。得られた基板についてのX線回析法によれば、第二の中間層に対応する部分から二酸化チタンの結晶からの回析線が観測された。また、さらに基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察した。その結果、層の剥離、圧電膜表面の凹凸、および層中の空洞は観察されなかった。さらに操作電子顕微鏡の観察によれば、圧電膜は一樣な球形の結晶粒により構成されており、全く柱状の結晶粒は観察されなかった。また、この基板の圧電素子の圧電歪み定数 $d_{31}$ は $170 \text{ pC/N}$ であった。

【0069】比較のため、第二の中間層としてのチタン50オングストロームを形成しなかった以外は、上記と同様にして基板を調製した。その基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察した結果、下電極との界面から5000オングストローム程度上まで柱状の結晶粒が形成され、その上部に球形の結晶粒が形成されていた。さらに、この基板の圧電素子の圧電歪み定数 $d_{31}$ は $150 \text{ pC/N}$ であった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による液体噴射ヘッドの斜視図である。

【図2】本発明による液体噴射ヘッドの層構造の拡大断面\*



\* 面図である。

【図3】タンタル層と下電極との間にそれらの密着性を改善する第一の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの層構造の拡大断面図である。

【図4】下電極と圧電膜との間にそれらの密着性を改善する第二の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの層構造の拡大断面図である。

【図5】図5(a)は、第二の中間層が設けられた結果、圧電膜の結晶構造が一樣な球形の結晶粒により構成された状態を表す模式図であり、図5(b)は、第二の中間層が設けられなかった結果、下電極との界面からある範囲で柱状の結晶粒が形成され、その上部に球形の結晶粒が形成された状態を表す模式図である。

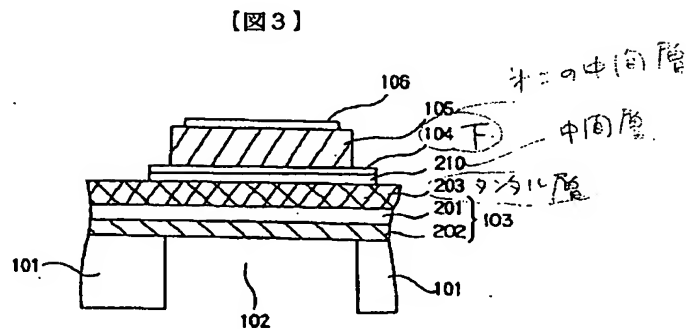
【図6】本発明による液体噴射ヘッドの実際の使用態様を表す図である。

【図7】本発明による液体噴射ヘッドの別の実際の使用態様を示す図である。

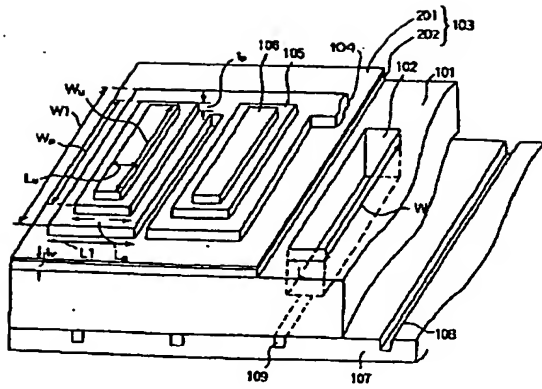
【図8】図8は本発明による液体噴射ヘッドを構成する第一の基板の製造法を説明する図であり、図8(a)は珪素基板に振動板、酸化珪素層、タンタル層、下電極、および圧電膜を形成した図であり、図8(b)は下電極、圧電膜、および上電極のパターンニングした状態を示す図であり、図8(c)は液室となる空間を形成し、かつ圧電素子の部分を保護膜204で覆った状態を示す図である。

#### 【符号の説明】

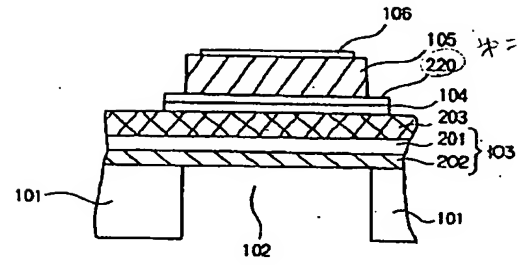
- 101 第一の基板（単結晶珪素基板）
- 102 液室
- 103 振動板
- 104 下電極
- 105 圧電膜
- 106 上電極
- 107 第二の基板
- 108 液体流路
- 109 ノズル
- 203 酸化タンタル層



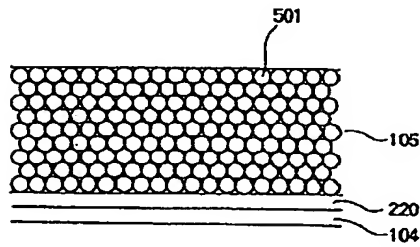
【図1】



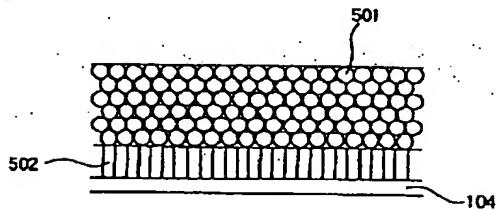
【図4】



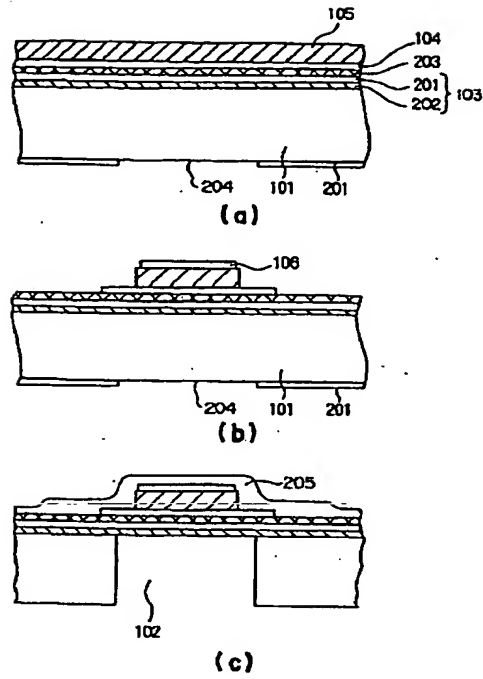
【図5】



(a)



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 41/08

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 41/08

Z

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-112896

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

B41J 2/045

B41J 2/055

B41J 2/16

H01L 41/08

(21)Application number : 07-214600

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 23.08.1995

(72)Inventor : HASEGAWA KAZUMASA  
SHIMADA KATSUTO

(30)Priority

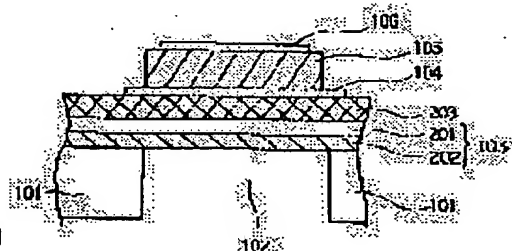
Priority number : 06201086 Priority date : 25.08.1994 Priority country : JP

## (54) LIQUID JET HEAD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To restrain an electrode from separating from its neighboring layer by making the thickness of a lead-containing piezoelectric film which forms a piezoelectric element larger than a specified value and the thickness of a tank layer between a vibrator and a lower electrode larger than a specified value in a mechanism of driving a piezoelectric element, deflecting a vibrator, and jetting out a liquid in a liquid chamber through a nozzle.

CONSTITUTION: A space which becomes a liquid chamber 102 is provided in the first substrate 101 which is comprised of a single crystal silicon, and a main diaphragm 202 as a diaphragm 103 and a silicon oxide layer 201, and a tantalum layer 203 which contains tantalum oxides are formed on the liquid chamber 102. A piezoelectric element which is comprised of a lower electrode 104, a piezoelectric film 105 and an upper electrode 106 is formed on the tantalum layer 203. The first substrate 101 is bonded with the second substrate where a liquid channel is formed, and an opening as a nozzle is formed at the joint, communicating the liquid chamber 102 with the liquid channel. The piezoelectric film 105 is a lead-containing piezoelectric film with a thickness of 1 $\mu$ m or more and the tantalum layer 203 is 1100 angstroms or more in thickness.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3381473

[Date of registration] 20.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The injection head which is characterized by providing the following and which makes a liquid inject from a detailed nozzle. The single crystal silicon substrate in which the liquid room for holding the liquid which this head should carry out - injection was formed. - The nozzle which is open for free passage in the aforementioned liquid room. - The diaphragm formed on the aforementioned liquid room. - The lower electrode and upper electrode the piezoelectric film which comes to contain the lead formed on the aforementioned diaphragm, and whose piezoelectric film of its are pinched.

[Claim 2] The fluid injection head according to claim 1 which the aforementioned diaphragm becomes from silicon, a silicon compound, a zirconia, an alumina, or a zirconium nitride.

[Claim 3] The fluid injection head according to claim 1 or 2 which is a layer in the state where the crystal phase with the oxide by which the aforementioned tantalum layer is expressed in the empirical formula of  $TaPb_yO_x$  as tantalum oxide is intermingled.

[Claim 4] The fluid injection head according to claim 1 or 2 which is the thing in which come to prepare the first interlayer between the bottom electrode of the above, and the aforementioned tantalum layer, and this first interlayer comes to contain the oxide of an alloy with a tantalum, a platinum group, or titanium coming [ titanium oxide, a chrome oxide, nickel oxide, or a tungstic oxide ].

[Claim 5] The fluid injection head according to claim 4 whose thickness of the first interlayer of the above is 500A or less.

[Claim 6] The fluid injection head according to claim 4 whose aforementioned platinum group is what is chosen from the group which consists of a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, and platinum.

[Claim 7] The fluid injection head according to claim 1 or 2 which are the metal with which it comes to prepare the second interlayer between the bottom electrode of the above, and the aforementioned piezoelectric film, and this second interlayer is chosen from a tantalum, nickel, and a platinum group coming [ titanium oxide ], and the thing which comes to contain the oxide of an alloy with titanium.

[Claim 8] The fluid injection head according to claim 7 whose thickness of the second interlayer of the above is 200A or less.

[Claim 9] The fluid injection head according to claim 7 or 8 whose crystalline structure of the aforementioned piezoelectric film is the thing which uniform globular form crystal grain comes to constitute.

[Claim 10] The manufacturing method of the silicon substrate in which the piezoelectric device used for the injection head which is characterized by providing the following, and which makes a liquid inject from a detailed nozzle was formed. (a) The process which forms a diaphragm on a single crystal silicon substrate. (b) It is a metal tantalum layer on this diaphragm. Lower electrode. And it is [ the process which carries out the laminating of the piezoelectric film precursor to order, and forms it in it, and ] oxygen about the single crystal silicon substrate (c) Obtained.

[Claim 11] In the aforementioned process (b), the laminating of the first interlayer is further carried out on a metal tantalum layer, and the laminating of the lower electrode is carried out on this first interlayer. here The first interlayer of the above Titanium oxide, a chrome oxide, nickel oxide, or a tungstic oxide, Or the method according to claim 10 of being the layer which comes to contain the metal chosen from the group which becomes a tantalum, a platinum group or an alloy with titanium, and a row from titanium, chromium, nickel, and a tungsten coming [ the oxide of an alloy with a tantalum, a platinum group, or titanium ].

[Claim 12] The way according to claim 11 the thickness is 500A or less when the first interlayer of the above by whom a laminating is done is the thing which comes to contain titanium oxide, a chrome oxide, nickel oxide, or a tungstic oxide, and the thickness is 200A or less when it is the layer which comes to contain the metal chosen from the group which the first interlayer of the above by whom a laminating is done becomes from titanium, chromium, nickel, and a tungsten.

[Claim 13] The method according to claim 10 of being the layer in which the laminating of the second interlayer is further carried out on a lower electrode, the laminating of the piezoelectric film precursor is carried out on this second interlayer in the aforementioned process (b), and the second interlayer of the above comes to contain the oxide of the alloy of a tantalum, nickel and the metal with which it is chosen from a platinum group, and titanium here coming [ titanium oxide ].

[Claim 14] The way according to claim 13 the thickness of the second interlayer of the above by which a laminating is carried out is 200A or less.

[Claim 15] It is the manufacturing method of a fluid injection head given in any 1 term of claims 1-9. The process which forms the spac which serves as a liquid room by removing the silicon of the position corresponding to the lower part of the piezoelectric film by which the silicon substrate obtained by the method of a publication was formed in any 1 term of claims 10-14, And the method of coming to contain the process which closes the spac which should serve as th aforementioned liquid room while joining the silicon substrate in which the aforementioned space was formed, and the



second substrate and making the aforementioned liquid room open for free passage a nozzle and the liquid supply system which supplies the liquid which should be injected to the aforementioned liquid room.

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**Background of the Invention]**

The field this invention of invention relates to the fluid injection head which can especially be used as an ink-jet recording head about the fluid injection head used suitable for a fluid injection recording device.

[0002] The fluid injection recording device represented by the background technical ink-jet recording head makes the ink of the liquid interior of a room inject from a nozzle by having a liquid room, a nozzle, the fluid injection head that has liquid passage, and an ink supply system, and giving energy to the ink constituent currently filled in the liquid interior of a room. This injected ink constituent is made to adhere to a record medium, and a character, image information, etc. are recorded. Generally a means to pressurize the liquid interior of a room, using a piezoelectric device as a means to give energy to an ink constituent, or a means to heat liquid indoor ink using a heater is known.

[0003] Let composition of a piezoelectric film be the three-component system which generally added the third component to the binary system which makes titanate-acid lead zirconate (PZT) a principal component, or PZT.

[0004] The piezo-electricity / electrostriction membrane type actuator with which the laminating of the first electrode layer, a piezoelectric film, and the second electrode layer was carried out one by one, and they were formed in this substrate, for example using the RASEMIKKUSU substrate which contains a lead element in JP,4-12678,A as an example of the piezoelectric film considered for application on a fluid injection head to be possible are indicated. Moreover, the piezo-electricity / electrostriction membrane type element which becomes JP,5-97437,A from the ceramic substrate of thin meat, and the electrode, and the piezo-electricity / electrostriction layer prepared on this ceramic substrate are indicated. when forming a fluid injection head using technology given in these official reports, it is shown in JP,5-97437,A -- as -- a substrate thin-walled part -- a diaphragm -- carrying out -- the space of the lower part -- a liquid room -- then, it is good

[0005] However, since the element given in these official reports uses the ceramic substrate, it is difficult for it to make the size and thickness of a thin-walled part small. Consequently, densification of the nozzle of a fluid injection head is carried out using these elements, and, generally it can be said to be difficult to realize the picture of high resolution. Furthermore, the ceramic substrate is expensive and, also economically, these elements are hard to be referred to as advantageous.

[0006] Moreover, the thin film capacitor of the structure which carried out the laminating of the first electrode which becomes JP,5-47587,A from the conductor which contains silicon on a substrate, the second electrode which comes to contain tantalum oxide, a platinum electrode, a dielectric film, and the upper electrode one by one is indicated. Moreover, the element with the piezoelectric film set to Japanese Journal of Applied Physics Part I,1993, Vol.32, No.9B, and 4144-4146 from titanate-acid lead zirconate (PZT) with a thickness of about 2300Å which carried out the laminating of a silicon-dioxide layer, 500Å of tantalum layers, 500Å of titanium layers, and the 2000Å of the platinum layers, and was further formed of the sol gel process on the single crystal silicon substrate is indicated.

[0007] this invention person etc. tried manufacture of a fluid injection head using the element given [ these ] in reference. Consequently, it checked that a cavity will be formed in the silicon-dioxide layer which often constitutes a diaphragm. Furthermore, ablation of an electrode layer was further observed between the electrode and the piezoelectric film between the electrode and the tantalum layer by the case. These lower the yield of manufacture of a fluid injection head, and spoil the reliability of a fluid injection head.

**[0008]**

**[Summary of the Invention]** This invention persons found out that it could suppress because formation of the cavity in the silicon dioxide which constitutes the above-mentioned diaphragm this time controls the thickness of a tantalum layer. Moreover, this invention person etc. found out that the ablation from the layer which the above-mentioned electrode adjoins could be suppressed by making a specific layer intervene.

[0009] Therefore, this invention is reliable and sets offer of a fluid injection head excellent in the performance as the purpose.

[0010] Furthermore, this invention sets offer of the manufacturing method of a fluid injection head which can manufacture a fluid injection head by the high yield as the purpose.

[0011] And the injection head which makes the liquid by this invention inject from a detailed nozzle -- Single Crystal Silicon Substrate in which Liquid Room for Holding Liquid Which Should be Injected was Formed, -- Nozzle Which is Open for Free Passage in the Aforementioned Liquid Room, and Diaphragm Formed on the -- Aforementioned Liquid Room, -- Piezoelectric Device Which Consists of a Lower Electrode Piezoelectric Film Which Comes to Contain Lead Formed on

the Aforementioned Diaphragm, and whose Piezoelectric Film of Its are Pinched, and an Upper Electrode, And by coming to have the tantalum layer which comes to contain the tantalum oxide prepared between the - aforementioned diaphragm and the bottom electrode of the above, driving the aforementioned piezoelectric device, sagging a diaphragm, and changing the volume of a liquid room that whose aforementioned tantalum layer thickness the liquid in the aforementioned liquid interior of a room is made to inject outside through a nozzle, and the thickness of the aforementioned piezoelectric film is 1 micrometers or more, and is 1100A or more — it comes out

[0012] moreover, the thing by which the fluid injection head by this invention comes to prepare an interlayer further between the tantalum layer of the above-mentioned fluid injection head, and a lower electrode, or between a lower electrode and a piezoelectric film — it comes out

[0013] Moreover, the process which is the manufacturing method of the silicon substrate in which the piezoelectric device used for the above-mentioned fluid injection head by this invention was formed, and forms a diaphragm on (a) single crystal silicon substrate, (b) The process which carries out the laminating of a metal tantalum layer, a lower electrode, and the piezoelectric film precursor on this diaphragm at order, and forms, (c) The process which heats the obtained single crystal silicon substrate under the atmosphere containing oxygen, is made to crystallize the aforementioned piezoelectric film precursor, and forms a piezoelectric film, (d) In the above-mentioned process (b), an interlayer is formed between a tantalum layer and a lower electrode or between a lower electrode and a piezoelectric film precursor by the case coming [ the process which forms an upper electrode on the aforementioned piezoelectric film ], and the thing whose aforementioned tantalum layer thickness the thickness of the piezoelectric film after the process which forms the aforementioned piezoelectric film is 1 micrometers or more, and is 1100A or more — it comes out

[0014] Furthermore, the manufacturing method of the fluid injection head by this invention The process which forms the space which serves as a liquid room by removing the silicon of the position corresponding to the lower part of the piezoelectric film in which the silicon substrate obtained by the above-mentioned method was formed, and the process which closes the space which should serve as the aforementioned liquid room while joining the silicon substrate in which the aforementioned space was formed, and the second substrate and making the aforementioned liquid room open for free passage a nozzle and the liquid supply system which supplies the liquid which should be injected to the aforementioned liquid room — \*\* — the thing which it comes to contain — it comes out

[0015]

[Detailed Description of the Invention]

The fluid injection head by the fluid injection head this invention is explained using a drawing. In addition, it sets all over drawing, membranous thickness and a membranous size are expanded or reduced for explanation, and the ratio of each size is not exact

[0016] Drawing 1 is the perspective diagram of the fluid injection head in the example of this invention. It comes to prepare the space used as the liquid room 102 in the first substrate 101 which consists of single crystal silicon, and comes to form in it the tantalum layer 203 which contained tantalum oxide further first on this liquid room 102 with the oscillating back shroud 202 as a diaphragm 103, and the oxidization silicon layer 201. Furthermore, a piezoelectric device is formed on this tantalum layer 203, and this piezoelectric device consists of the lower electrode 104, a piezoelectric film 105, and an upper electrode 106. The first substrate 101 has the second substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed joined, and the opening 109 as a nozzle is open for free passage to a part for this joint through the liquid room 102 and the liquid passage 108, and it comes to form it in it.

[0017] The expanded sectional view of the layer structure furthermore prepared the first substrate 101 of the fluid injection head of drawing 1 and on it is drawing 2.

[0018] This fluid injection head operates as follows. If voltage is impressed between the lower electrode 104 and the upper electrode 106, the piezoelectric device and diaphragm 103 which consist of the lower electrode 104, a piezoelectric film 105, and an upper electrode 106 will deform and bend, and the volume of the liquid room 102 will be decreased. Consequently, the liquid which it is full of in the liquid room 102 pushes on the liquid passage 108, and a liquid is injected from \*\*\*\* and a nozzle 109.

[0019] In this invention, it is the piezoelectric film in which the above-mentioned piezoelectric film 105 comes to contain lead, and comes to make 1 micrometers or more of the thickness into the range of 1-5 micrometers more preferably. Furthermore, in this invention, it comes to make 1100A or more of about 1200-10000A of thickness of the above-mentioned tantalum layer 203 into 1200-3000A more preferably. By setting thickness of a piezoelectric film to 1 micrometers or more, the fluid injection head in which high-density fluid injection is possible is obtained. For example, the fluid injection head which becomes printable [ high resolution (for example, 360 or more dpi) ] in the ink-jet record method is obtained. Furthermore, according to the experiment of this invention persons, as a result of making thickness of the tantalum layer 203 into 1100A or more, it turns out that generating of the cavity in a diaphragm 103 can be prevented effectively.

[0020] In this invention, the thing which comes to contain lead 20 atoms several % or more more preferably more than 18 several % (atomic %) atoms is desirable as a piezoelectric film which comes to contain lead. What makes a principal component a lead titanate and the titanate-acid lead zirconate (PZT) called so-called binary system as an example with a desirable piezoelectric film is mentioned. What has the composition expressed with the following formula as a more desirable example is mentioned.

[0021]  $\text{Pb}(\text{ZrX Ti}1-\text{X}) \text{O}_3\text{YPbO}$  (her , it is  $0.40 \leq \text{X} \leq 0.6$  and  $0 \leq \text{Y} \leq 0.3$ )

Moreover, the third component (for example, magnesium niobate-acid lead) may be further added to the above PZT with which the thin film piezo-electric-crystal element by this invention is called so-called three-component system. What is expressed with the following formula as a desirable example of three-component system is mentioned.

[0022]  $\text{PbTi}_a\text{Zr}_b\text{O}(\text{Ag Bh})_{3+e}\text{PbO}+(\text{fMgO})_n$  (here, A) The divalent metal or Sb chosen from the group which consists of Mg, Co, Zn, Cd, Mn, and nickel, The trivalent metal chosen from the group which consists of Y, Fe, Sc, Yb, Lu, In, and Cr is expressed. B The metal of 6 \*\* chosen from the group which consists of a metal of the pentavalence chosen from the group which consists of Nb, Ta, and Sb, or W and Te is expressed. Moreover, although it is  $a+b+c=1$ ,  $0.35 \leq a \leq 0.55$ ,  $0.25 \leq b \leq 0.55$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.4$ ,  $0 \leq e \leq 0.3$ ,  $0 \leq f \leq 0.15$ ,  $g=h=1/2$ , and  $n=0$  however, the case where g expresses one third, and h expresses two thirds, and A expresses Mg, and B expresses Nb when A expresses a trivalent metal, B does not express the metal of 6 \*\*, A expresses a divalent metal and B expresses a pentavalent metal — as long as — n expresses 1

As a more desirable example of three-component system, A expresses Mg, B expresses Nb, g expresses one third, and the thing to which h expresses two thirds is mentioned.

[0023] Also in the above-mentioned composition, as described above, Lead Pb is 20 atoms several % or more preferably [containing 18 atoms several % or more under the composition, and becoming ], and more preferably.

[0024] Furthermore, when A expresses Mg and B expresses Nb, evaporation of PbO under heat treatment is prevented, and a reaction with Si substrate is suppressed because MgO is in the above-mentioned range. Furthermore, existence of MgO stabilizes the perovskite phase which raises a piezo-electric property.

[0025] Furthermore, even if it is in any of these binary system and three-component system, in order to improve the piezo-electric property, Ba, Sr, La, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, W, Mo, calcium, etc. of a minute amount may be added. Especially, if it is in three-component system, addition of Sr not more than 0.10 mol % and Ba is desirable for an improvement of a piezo-electric property. Moreover, since addition of Mn not more than 0.10 mol % and nickel improves the degree of sintering if it is in three-component system, it is desirable.

[0026] As for an oscillating object, in this invention, it is desirable to consist of silicon or a silicon compound. In the mode shown in drawing 1, it comes to consist of diaphragms 103 an oxidation silicon layer 201 and an oscillating back shroud 202. As a desirable example of the oscillating back shroud 202, the layer which doped boron and was obtained is mentioned to silicon. As an amount of the dope of boron, about  $[5 \times 10^{19} \text{ to } 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}]$  three are desirable, and the thickness has desirable about 0.2–3 micrometers, and it is about 0.5–1 micrometer more preferably. Moreover, according to another desirable mode of this invention, a diaphragm may be formed from a zirconia, an alumina, and a zirconium nitride. Moreover, the laminating of the layer of these quality of the materials is carried out on the layer of silicon or a silicon compound, and it may be formed with a diaphragm.

[0027] Moreover, the thickness of the oxidation silicon layer 201 has desirable about 1.0 micrometers or less, and it is about 0.5 micrometers or less more preferably.

[0028] Moreover, it is a layer in the state where the crystal phase of tantalum oxide and the oxide expressed with the empirical formula of  $\text{TaPb}_y\text{O}_x$  is intermingled preferably, in the tantalum layer 203 containing tantalum oxide. Although 2 tantalum oxide, tantalum pentoxide, and those phases are mixing tantalum oxide, it is tantalum pentoxide preferably. Before this tantalum layer sinters a piezoelectric film precursor so that a postscript may be carried out, it is preferably formed as a metal tantalum layer. And a metal tantalum is changed into tantalum oxide and the oxide expressed with the empirical formula of  $\text{TaPb}_y\text{O}_x$  by the lead which oxidized and has been diffused from the piezoelectric film precursor in case a piezoelectric film precursor is sintered in the atmosphere containing oxygen. A tantalum layer makes the thickness increase before and behind the process of this sintering. In this invention, the thickness after crystallization of a piezoelectric film is completed as tantalum layer thickness is 1100Å or more is meant. And generating of the cavity observed in a silicon-dioxide layer which was described above by preparing a tantalum layer from which the thickness after this crystallization becomes 1100Å or more is prevented effectively. Although this reason is considered as follows, it does not mean that this invention is interpreted by this in limitation. It was thought that the cavity in the above-mentioned oxidation silicon layer was produced as a result of lowering the melting point of oxidation silicon and liquefied oxidation silicon's blowing off outside, when the lead which has been diffused from the piezoelectric film precursor in crystallization process according to analysis of the formation process, such as this invention person, invaded into the oxidation silicon layer. It was found out that it is able to prevent leaden diffusion in a tantalum layer and to make it not to result to an oxidation silicon layer by making a tantalum layer exist more than a certain thickness on the other hand. If the melting point of oxidation silicon will not fall below to crystallization temperature at least even if there is a leaden invasion, since it is thought that prevention of generating of a cavity is possible, prevention of invasion in the oxidation silicon layer of the lead by this tantalum layer does not need to be performed completely. However, in order to obtain the piezoelectric film of a good property, it is desirable to crystallize a piezoelectric film precursor at an elevated temperature to some extent. Therefore, as for invasion in a leaden oxidation silicon layer, preventing as much as possible is desirable, and, generally being prepared thickly can say that tantalum layer thickness is desirable in the range which does not spoil the performance of a fluid injection head. The desirable thickness is as having described above.

[0029] Moreover, the lower electrode 104 and the upper electrode 106 which form a piezoelectric device in this invention can use what is commonly used as an electrode of a piezoelectric device, for example, can use gold for platinum and a platinum-alloy row preferably. Although the thickness may be determined suitably, about 0.05–2 micrometers is desirable.

[0030] According to the desirable mode of this invention, it comes to prepare the first interlayer between a lower electrode and a tantalum layer. By making this first interlayer exist, the adhesion of a lower electrode and a tantalum layer is improved and ablation with a lower electrode and a tantalum layer can be prevented effectively. The cross-section enlarged view of a fluid injection head with which the first interlayer was prepared is as being shown in drawing 3, and the first interlayer is a layer shown by 210 all over drawing. According to the desirable mode of this invention, this first interlayer comes to contain titanium oxide, a chrome oxide, nickel oxide, or a tungstic oxide. Furthermore, according to the desirable mode of another this invention, this first interlayer comes to contain the oxide of an alloy with a tantalum, a

platinum group, or titanium. Here, a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, and platinum are mentioned, and the platinum group of platinum is desirable. Alloy composition with a tantalum and platinum is 80:20 to about 5:95 preferably. When a lower electrode consists of platinum, an about [ tantalum:platinum =30:70 ] alloy is one of the most desirable things from a viewpoint of improvement in the adhesion.

[0031] Suppose that the meaning which includes not only when the metal itself which constitutes a layer "it comes [ a metal with a layer ]" exists as a layer in this specification, but the case where it exists in the state where invade into the layer which a metal approaches, and the layer which distributes or adjoins mutually, and a clear layer is not constituted uses. Therefore, although this first interlayer's thickness may be unable to be specified clearly, it is about 50-200A preferably [ considering as 500A or less ], and more preferably.

[0032] According to the mode with a still more desirable this invention, it comes to prepare the second interlayer between a lower electrode and a piezoelectric film. By making this second interlayer exist, the adhesion of a lower electrode and a piezoelectric film is improved and ablation of a lower electrode and a piezoelectric film can be prevented effectively. The cross-section enlarged view of a fluid injection head with which the second interlayer was prepared is as being shown in drawing 4, and the second interlayer is a layer shown by 220 all over drawing. In addition, the first interlayer 210 and second interlayer 220 may be prepared simultaneously, and such a fluid injection head is also included by this invention. According to the desirable mode of this invention, this second interlayer comes to contain titanium oxide. Moreover, according to the desirable mode of another this invention, this second interlayer comes to contain the oxide of the alloy of a tantalum, nickel and the metal chosen from a platinum group, and titanium. Here, the meaning of what "is become including a metal with a layer" is as having described above. Moreover, although the thickness may be unable to be clearly defined in the second interlayer, in the manufacturing method which carries out a postscript, it is in the state before crystallization of a piezoelectric film, and is about 50-100A preferably [ considering as 150A or less ], and more preferably.

[0033] The result as a result of preparing this second interlayer, except that the adhesion of a lower electrode and a piezoelectric film has been improved, that the crystalline structure of a piezoelectric film is also unexpectedly made into uniform globular form crystal grain was obtained. And the improvement of the voltage distortion constant  $d_{31}$  of the piezoelectric device in the fluid injection head by this invention was found. Drawing 5 (a) is the cross-section extension mimetic diagram of the crystalline structure of the piezoelectric film in the fluid injection head by this invention. The uniform globular form crystal grain 501 comes to consist of piezoelectric films 105 the second interlayer's 220 interface. On the other hand, drawing 5 (b) is the cross-section extension mimetic diagram of the crystalline structure of a piezoelectric film in case the second interlayer 220 does not exist. Here, the pillar-shaped crystal grain 502 of thickness fixed from the interface of the lower electrode 104 is formed, and, as for a piezoelectric film 105, it comes to form the globular form crystal grain 501 in the upper part.

[0034] The fluid injection head by this invention can be used, for example in the following modes. Drawing 6 is the conceptual diagram of the mounting structure of the fluid injection head by this invention. the first substrate 101 in which the piezoelectric device and the liquid room were formed, and the second substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed — joining — a nozzle 109 and liquid introduction — a hole 304 is formed liquid introduction — a hole 304 side is surrounded by the substrate 301, and the liquid room 303 is formed A liquid is supplied to this liquid room 303 from the exterior. A base material 301 is attached in the mounting substrate 302.

[0035] Moreover, drawing 7 (a) and (b) are the plans and cross sections of an actual use mode of a fluid injection head by this invention. The fluid injection head in drawing forms a nozzle 401 in the second substrate 107 in which the liquid passage 108 was formed, and has composition which joined the first substrate 101. By considering as such composition, it becomes possible to arrange the liquid room 102 alternately, as shown in drawing 4 (a), and to arrange a nozzle 401 on a straight line moreover. Therefore, when the array pitch of a nozzle 401 can be made into the half of the array pitch of the liquid room 102 and a liquid room size is set to 100 micrometers, it becomes possible to arrange a nozzle by the density of about 400 dips. That is, it is advantageous at the point whose further densification of a nozzle becomes possible.

[0036] The manufacturing method of the fluid injection head by this invention is explained to the manufacture pan of a fluid injection head below. Drawing 8 (a), (b), and (c) are the cross sections showing a manufacturing process until it forms a piezoelectric device and a liquid room in the first substrate 101. In addition, in this cross section, a direction perpendicular to space turns into the depth direction of a liquid room.

[0037] The first substrate 101 which consists of single crystal silicon is heated and oxidized thermally in temperature of about 1100-1200 degrees C, and the oxidization silicon layer 201 with a thickness of about 3000-5000A is formed in both sides of a substrate 101. Next, the lower part of the oxidization silicon layer 201 is made to diffuse boron at 1000 degrees C from one side of a substrate 101, and the oscillating back shroud 202 is formed. A photoresist film is formed in both sides of the obtained substrate 101, and opening is prepared in the front face of an opposite side the side which formed the diaphragm 103. Opening is processed for the oxidization silicon layer 201 in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, and opening 204 is formed.

[0038] Then, the first interlayer 210 and/or the second interlayer 220 are formed on the oxidization silicon layer 201 of the first substrate 101 by the tantalum layer 203, the lower electrode 104 and the piezoelectric film 105, and also the case. These formation may be performed using the various thin film production technique used commonly. As the technique of desirable thin film production, the sputtering method, a chemical-vapor-deposition (CVD) method, a sol gel process, etc. are mentioned.

[0039] Even if it forms the layer which comes to contain the metal chosen from the group which consists of a tantalum, a platinum group, an alloy with titanium or titanium, chromium, nickel, and a tungsten as the first interlayer here It oxidizes according to the process of crystallization of a piezoelectric film precursor which carries out a postscript, and is changed

into the layer which finally consists of a tantalum, a platinum group, the oxide of an alloy with titanium or titanium oxide, a chrome oxide, nickel oxide, or a tungstic oxide, and layer thickness is made to increase in that case. Therefore, when forming the layer which comes to contain a tantalum, a platinum group or an alloy with titanium, and the metal chosen from the group which becomes a row from titanium, chromium, nickel, and a tungsten in manufacture of a fluid injection head, it is necessary to take the increase in layer thickness into consideration, and to consider that it becomes the value which final layer thickness described above. When forming the layer which comes to contain titanium, chromium, nickel, and the metal chosen from the group which consists of a tungsten, the first interlayer 500A or less can be obtained after crystallization of a piezoelectric film precursor by considering as 50-200A or less preferably. On the other hand, the layer which comes to contain titanium oxide, a chrome oxide, nickel oxide, or a tungstic oxide does not change most of the thickness before and after crystallization of a piezoelectric film precursor. Therefore, the thickness may be made into 500A or less in front of the process of crystallization of a piezoelectric film precursor.

[0040] Furthermore, when the layer which it is going to form is an alloy, you may form an alloy layer by the plural simultaneous sputtering method and the sputtering method using the alloy target of desired composition. You may form the tantalum-platinum-alloy layer which contains direct oxygen by the reactive-sputtering method in the atmosphere which furthermore contains oxygen gas.

[0041] Moreover, as for formation of a piezoelectric film, it is desirable to be carried out as follows.

[0042] First, a piezo-electric-crystal film precursive amorphous-like body membrane is formed by sputtering on an electrode layer (in the case on the second interlayer), using the PZT sintered compact of a specific component as a target of sputtering.

[0043] The precursor of the shape of amorphous [ this ] of a degree is heated, and it crystallizes, and is made to sinter. As for this heating, it is desirable to be carried out by dividing into two stages into oxygen atmosphere (for example, inside of oxygen or the mixed gas of oxygen and inert gas, such as an argon). That is, an amorphous-like precursor is crystallized in the first heating process. And the second heating process \*\*\*\* grows up the produced crystal grain, and promotes sintering of crystal grain further. Specifically, the first heating process heats a precursive body membrane at the temperature of 500-700 degrees C preferably in oxygen atmosphere. A precursive body membrane is crystallized by heating. This first heating process may be ended when a precursive body membrane crystallizes homogeneously. Then, the second heating process heats the crystallized film at 750-1100 degrees C.

[0044] The first heating process and the second heating process may be performed continuously, and after the first heating process, after cooling a film to a room temperature, the second heating process may be performed again.

[0045] The structure shown in drawing 8 (a) as mentioned above is acquired.

[0046] After processing the piezoelectric film 105 formed as mentioned above by HOU fluoric acid solution, processing the lower electrode 104 by aqua-regia solution further and removing an unnecessary portion, the upper electrode 106 is further formed on a piezoelectric film 105, and a piezoelectric device is formed. As a result, a substrate serves as structure shown in drawing 8 (b).

[0047] On the piezoelectric device of this substrate, the protective coat 204 which consists of a photopolymer is formed. If needed, a part of the protective coat is removed, and you may consider as an electrode takeoff connection.

[0048] Then, formation of the liquid room 102 to the substrate in which the protective coat 205 was formed can be flooded with the solution which can dissolve the silicon substrate 101, for example, potassium-hydroxide solution, and can be performed by \*\*\*\*\*ing the single crystal silicon substrate 101 from the opening 204 of the oxidization silicon layer 201. And etching removal of the oxidization silicon layer 201 can be carried out in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, and the first substrate of the structure shown in drawing 8 (c) can be obtained.

[0049] The second substrate 107 in which the liquid passage 108 as shown in drawing 1 was formed in this first substrate is joined, and a fluid injection head is obtained.

[0050] In addition, it is desirable to take into consideration the field direction of the crystal of the first substrate which consists of single crystal silicon in manufacture of the above fluid injection head. About the desirable concrete technique, WO 93/No. 22140 official report has an indication.

[0051]

[Example] Although this invention is further explained to a detail based on the following examples, this invention is not limited to these examples.

[0052] In addition, unless it refused especially, each size shown in this example at drawing 1 was set [ room / liquid / 102 / electrode / lower / 104 / micrometers / L= 100 / andmm / W= 15 / , and / piezoelectric film / L1=118micrometer and W1=17mm, and / 105 ] to Lu=82micrometer and Wu=15.8mm about Lp=88micrometer and Wp=16mm, and the upper electrode 106. Moreover, the cross section of the liquid passage 108 was taken as 40-micrometer angle.

[0053] The first substrate which consists of single crystal silicon of an one example direction (110) was oxidized thermally at 1100 degrees C, and the oxidization silicon layer was formed in both sides of a substrate 5000A in thickness. Next, the lower part of an oxidization silicon layer was made to diffuse boron at 1000 degrees C from one side of a substrate, and the diaphragm was formed. The thickness of an oscillating back shroud set concentration of 1 micrometer and boron to 1020cm-3.

[0054] Next, with the side which prepared the diaphragm, the photoresist was formed in both sides of a substrate, the photoresist was removed on the surface of the opposite side, by fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride; the oxidization silicon layer was \*\*\*\*\*ed and opening was formed. At this time, it is [0055] in the depth direction of opening, i.e., a direction perpendicular to space.

[External Character 1]

< 1 1 2 >



Or [0056]

[External Character 2]

< 1 1 2 >

It considers as a direction. After exfoliating a photoresist, the laminating of a tantalum layer, the first interlayer, a lower electrode, and the piezoelectric film was carried out to the diaphragm side of a substrate as follows at order. That is, on the oxidization silicon layer by the side of a diaphragm, by the sputtering method, the metal tantalum was formed at 200, 500, 600, or the thickness of 1000A, and 50A of platinum was further formed in the thickness of 2000A for titanium after that.

[0057] Furthermore, RF-sputtering membrane formation was performed without heating of a substrate in argon atmosphere, using as a target the sintered compact shown by composition  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.28}Ti_{0.35}Mg_{0.123}Nb_{0.247}O_{3+}$  (90-mol%)  $PbO$  (ten-mol%). And the piezoelectric film precursor with a thickness of 3 micrometers was formed on the substrate. Next, the substrate in which the piezoelectric film precursor was formed was sintered at 900 more degrees C by 650 degrees C in oxygen atmosphere for 1 hour for 1 hour. Patterning was carried out by \*\*\*\*\*ing a piezoelectric film by hoe fluoric acid solution after sintering, and \*\*\*\*\*ing a lower electrode by aqua-regia solution.

[0058] Furthermore, patterning of the titanium was carried out as an adhesion layer and an upper electrode by the sputtering method on the piezoelectric film by forming 50A in thickness, and gold 2000A in thickness, and \*\*\*\*\*ing them in the solution of iodine and potassium iodide after this.

[0059] On the field in which the piezoelectric device of the obtained substrate was formed, the protective coat which consists of a photosensitive polyimide was formed in 2 micrometers in thickness, the protective coat of an electrode takeoff connection was removed by development, and it heat-treated at 400 degrees C.

[0060] Next, the field by the side of the piezoelectric device in which the protective coat was formed was protected with the fixture, the dipping was carried out to potassium-hydroxide solution, anisotropic etching of a single crystal silicon substrate was performed from opening of an oxidization silicon layer, and the liquid room 102 was formed. At this time, the field direction of a single crystal silicon substrate is (110), and the depth direction of opening is [0061] further.

[External Character 3]

< 1 1 2 >

Or [0062]

[External Character 4]

< 1 1 2 >

Since it is a direction, the field of the side attachment wall which forms the side of the depth direction of a liquid room can be made into a field (111). When potassium-hydroxide solution was used, the ratio of the etching rate of the field (110) of single crystal silicon and a field (111) became about 300:1, was able to suppress side etching to about 1 micrometer, and was able to form the slot with a depth of 300 micrometers. Etching removal of the oxidization silicon layer which is in contact with the substrate was carried out in fluoric acid and the solution of an ammonium fluoride, fixing a substrate to the aforementioned fixture, and the first substrate was completed.

[0063] The fracture surface of the first obtained substrate was observed with the scanning electron microscope, and the existence of the cavity in tantalum layer thickness and an oxidization silicon layer was investigated. The result was as being shown in the 1st next table.

[0064]

[Table 1]

第1表

タンタル層の厚さ (Å)		SiO <sub>2</sub> 層の空洞
結晶化前	結晶化後	
200	420	有り
500	1000	有り
600	1200	無し
1000	2100	無し

Moreover, as a result of carrying out the component analysis of the piezoelectric film by EPMA, the lead composition in a piezoelectric film was 18 several % atoms. It was checked that a metal tantalum does not exist but the crystal phase of tantalum pentoxide and the crystal phase of a tantalum pentoxide-lead-oxide compound are furthermore intermingled by the X-ray diffraction method when a piezoelectric film is analyzed.

[0065] By carrying out injection molding of the plastics, it pasted up with liquid passage and the second r ally formed substrate, and the first substrate whose tantalum layer thickness obtained as mentioned above is 600 and 1000A was used as the fluid injection head. The fluid injection experiment was conducted using this fluid injection head. When applied voltage to a piezoelectric film was set to 15V, using a drainage system ink constituent as a liquid, the fluid injection speed

in the portion into which it separated from the nozzle 5mm in [ any ] the fluid injection head was 15 m/sec.

[0066] The first substrate was prepared like the example 1 except having changed the titanium layer thickness formed on a tantalum layer before crystallization of example 2 piezoelectric film. The fracture surface of the obtained substrate was observed with the scanning electron microscope, and the existence [ layer / platinum / which is a lower electrode / this titanium layer and ] of ablation, and the existence of the irregularity on the front face of a piezoelectric film were investigated. The result was as being shown in the 2nd next table.

[0067]

[Table 2]

第2表

チタン層の厚さ (Å)		剥離の有無	圧電膜表面の凹凸の有無
結晶化前	結晶化後		
50	100	無し	無し
200	500	無し	無し
500	1000	無し	有り
1000	1800	無し	有り

The first substrate was further prepared like the example 1 except having made example 3 tantalum layer thickness into 1000Å, having carried out the tantalum-platinum alloy (tantalum : platinum 50:50 [ about ]) as the first interlayer, and having carried out the laminating of the 2000Å of the 500Å of the platinum as a lower electrode further on the tantalum layer. In addition, the tantalum-platinum alloy was formed by carrying out the laminating of 50Å of platinum, and the 50Å of the tantalums by the sputtering method by turns. The piezoelectric film front face was observed with the metaloscope 200 times, and the fracture surface of a substrate was further observed with the scanning electron microscope. Consequently, ablation of a layer, the irregularity on the front face of a piezoelectric film, and the cavity in a layer were not observed.

[0068] The first substrate was prepared like the example 1 except having formed with 2000Å of platinum as 50Å of titanium, and a lower electrode 104 as the example 4 first interlayer, and having formed 50Å of titanium in the upper part as the second interlayer further. According to the X-ray diffraction method about the obtained substrate, the diffraction line from the crystal of a titanium dioxide was observed from the portion corresponding to the second interlayer.

Furthermore, the fracture surface of a substrate was observed with the scanning electron microscope. Consequently, ablation of a layer, the irregularity on the front face of a piezoelectric film, and the cavity in a layer were not observed.

Furthermore, according to observation of an operation electron microscope, the piezoelectric film is constituted by uniform globular form crystal grain, and pillar-shaped crystal grain was not observed at all. Moreover, the piezo-electric distortion constant d31 of the piezoelectric device of this substrate was 170 pC/N.

[0069] The substrate was prepared like the above except having not formed 50Å of titanium as the second interlayer for comparison. As a result of observing the fracture surface of the substrate with a scanning electron microscope, about 5000Å of pillar-shaped crystal grain was formed upwards from the interface with a lower electrode, and globular form crystal grain was formed in the upper part. Furthermore, the piezo-electric distortion constant d31 of the piezoelectric device of this substrate was 150 pC/N.

[Translation done.]